



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11145031 A

(43) Date of publication of application: 28.05.99

(51) Int. Cl. H01L 21/027  
G03F 7/40

(21) Application number: 09304546

(71) Applicant: NEC CORP

(22) Date of filing: 06.11.97

(72) Inventor: YOSHII TAKESHI

## (54) PATTERN FORMATION OF CHEMICALLY AMPLIFIED RESIST

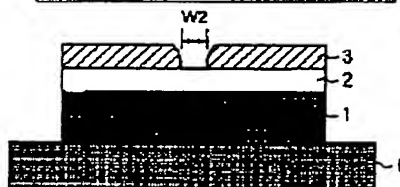
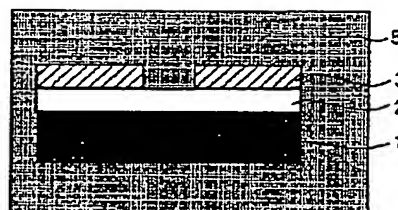
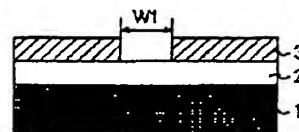
compared with that prior to the swelling, is obtained.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

## (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent a simultaneous progress of protection group elimination reaction and swelling, at the time of forming a chemically amplified resist pattern on a substrate, by eliminating the protection group of the developed chemically amplified resist and then heat-treating the resist.

**SOLUTION:** On a semiconductor substrate 1 whereupon an oxide film is formed, a chemically amplified resist 3 is applied and the substrate is exposed by excimer exposure equipment by using a mask. Then, for example, after heating the exposed substrate at 110°C for 90 sec., it is developed and a resist pattern is formed. The pattern width at that time is expressed by W1. Then, to have protection group elimination reaction while heating the substrate, the substrate is, for example, impregnated with 90°C sulfonic acid solution 5. Then, the resist pattern is swelled by heating it, for example at 180°C for 120 sec. by using a hot plate 6. As a result, the resist pattern width becomes W12, and a reduced pattern, for example, by approximately 0.1 μm



(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 7 0
G 0 3 F 7/40	5 0 1	G 0 3 F 7/40	5 0 1
		H 0 1 L 21/30	5 6 9 F
			5 7 1

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-304546

(22) 出願日 平成9年(1997)11月6日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 吉井 剛

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

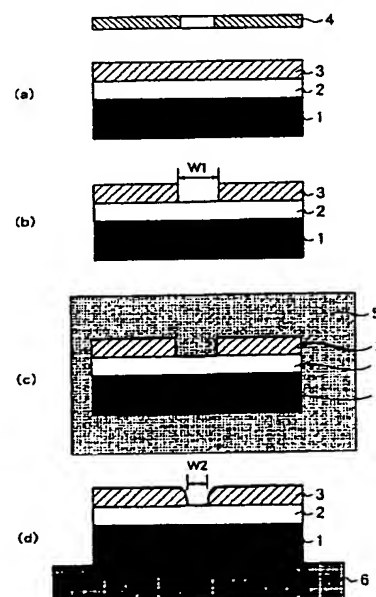
(74) 代理人 弁理士 稲垣 清

(54) 【発明の名称】 化学増幅系レジストのパターン形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 レジストを膨潤させることによりパターンの微細化を行うに際して、パターンの形状劣化を生じないレジストパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 基板1上にレジスト3を塗布する工程と、塗布されたレジスト3を露光する工程と、露光済みのレジスト3を現像する工程と、酸性溶液中又は酸性雰囲気5中で、現像済みのレジスト3から保護基を脱離させる保護基脱離工程と、保護基脱離済みのレジスト3を含み基板1を加熱処理する熱処理工程とを有する。保護基脱離工程と熱処理工程とを分離することにより、良好なレジストパターンが得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に化学増幅系レジストを塗布する工程と、塗布された前記レジストを露光する工程と、露光済みの前記レジストを現像する工程と、現像済みの前記レジストの保護基を脱離させる保護基脱離工程と、保護基脱離済みのレジストを加熱処理する熱処理工程とを有することを特徴とする化学増幅系レジストのパターン形成方法。

【請求項2】前記保護基脱離工程が、現像済みの前記レジストを酸性溶液に浸漬する工程を含むことを特徴とする、請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】前記保護基脱離工程が、現像済みの前記レジストを酸性気体に曝露する工程を含むことを特徴とする、請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項4】前記保護基脱離工程が、前記レジストを加温する工程を更に含むことを特徴とする、請求項2又は3に記載のパターン形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅系レジストのパターン形成方法に関し、特に、化学増幅系のフォトレジストを半導体基板上のエッチングマスク、イオン注入マスク等として用いるパターン形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】これまで半導体デバイスの高集積化、高速化は、主に光リソグラフィによるパターン形成の微細化により達成されてきた。従来、設計ルールが $0.5\mu\text{m}$ 以上の半導体デバイスに対してはg線リソグラフィ

(露光波長 $436\text{nm}$ )が用いられてきた。そして現在の $0.5\sim 0.35\mu\text{m}$ ルールの半導体デバイスは、i線リソグラフィ(露光波長 $365\text{nm}$ )によりパターン形成が行われている。

【0003】さらに、今後開発される半導体デバイスでは、回路パターンの一層の微細化のため、 $0.30\sim 0.18\mu\text{m}$ ルールの導入が予想されている。このような微細パターン形成にはKrFエキシマレーザ・リソグラフィ(露光波長 $248\text{nm}$ )が有望視されている。

【0004】従来のリソグラフィ技術では、露光波長より太い設計ルールが対象であった。しかし、KrFエキシマレーザ・リソグラフィでは、露光波長 $248\text{nm}$ より細かい $0.18\mu\text{m}$ 程度までの設計ルールに基づくデバイス開発が予定されている。この場合、予想される問題点として、解像度および焦点深度の不足が挙げられる。

ここで、解像度をR、焦点深度をDOF、露光波長を $\lambda$ 、露光用レンズの開口数をNAとすると、 $R=k_1\cdot\lambda/NA$  (ただし、 $k_1$ は定数)、 $DOF=k_2\cdot\lambda/(NA)^2$  (ただし、 $k_2$ は定数)の関係がある。上式から、露光波長を短波長化し、レンズの開口数を大きくすれば解像度は向上するが、それに伴って焦点深度が急激に浅くなることがわかる。このよ

うに解像度と焦点深度とはトレードオフ関係にあるため、両立させることが困難である。

【0005】さらに、KrFエキシマレーザ・リソグラフィでは、従来、g線やi線リソグラフィで用いられてきたノボラック樹脂及びナフトキノンジアジド化合物からなるポジ型レジストを適用することが難しい。それは、ノボラック樹脂が波長 $248\text{nm}$ の光に対して大きい光吸収率を持つため、露光・現像後のレジストにおいて垂直にクリヤカットされた断面形状が得られ難いためである。

【0006】そこで、化学増幅系レジストと呼ばれるフォトレジストの開発が進められている。化学増幅系レジストは、ベース樹脂、露光により酸を発生する酸発生剤、および、酸によって現像液に対する溶解性が変化する保護基を有する化合物から構成される。ベース樹脂としては、波長 $248\text{nm}$ の光に対する透過性が高いフェノール系樹脂が主に用いられる。

【0007】化学増幅系レジストにより、従来のパターン形成方法の限界を超える微細パターンを形成する方法の一つとして、レジストパターン形成後に、レジストの軟化点温度前後に加熱することによりレジストを膨潤させ、パターンを微細化する方法が提案されている(特開平4-364021号)。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところで、化学増幅系レジストを用いて形成したパターンをレジストの軟化点前後の温度に加熱すると、保護基脱離反応とリフローを伴う膨潤とが同時に進行し、著しい形状劣化と寸法制御性の低下が起きる。本発明の課題は、基板上に化学増幅系レジストのパターンを形成する際の保護基脱離反応と膨潤の同時進行を防止することにより、パターン密度に依存せずにパターンの微細化を実現できるパターン形成方法を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、保護基脱離工程と加熱工程とを分離することにより達成することができる。すなわち、本発明の化学増幅系レジストのパターン形成方法は、基板上に化学増幅系レジストを塗布する工程と、塗布された前記レジストを露光する工程と、露光済みの前記レジストを現像する工程と、現像済みの前記レジストの保護基を脱離させる保護基脱離工程と、保護基脱離済みのレジストを加熱処理する熱処理工程とを有することを特徴とする。

【0010】基板上に形成された化学増幅系レジスト膜をKrFエキシマレーザ光により露光し、レジストを含む基板を加熱して露光部に酸触媒反応を起こさせ、その後アルカリ水溶液で現像してレジストパターンを定着させる。続いて、レジストを含む基板を酸性溶液又は酸性雰囲気中に一定時間保持することにより、パターンニングされたレジスト中の保護基を脱離させて外す。保護基が

外されたレジストは膨潤しやすくなる。その後、レジストを含む基板を加熱してレジストパターンを膨潤させることにより、微細なコンタクトホールパターンやスペースパターン等の抜きパターンを縮小整形する。以上の工程を経ることにより、レジスト形状の劣化を生じることなく、良好な微細レジストパターンを形成することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施の形態例を挙げる。

（実施形態例1）前記保護基脱離工程が、現像済みの前記レジストを酸性溶液に浸漬する工程を含む。

（実施形態例2）前記保護基脱離工程が、現像済みの前記レジストを酸性気体に曝露する工程を含む。

【0012】保護基は化学増幅系レジストに含まれる官能基であって、これを酸に接触させて脱離させることにより、レジストを加熱したときに膨潤しやすくなる。酸との接触は液相及び気相のいずれで行なってもよく、一般的には、液相浸漬法が有利であるが、分子量が小さい酸の場合には、気相曝露法によっても実用的な反応速度

が得られる。

【0013】（実施形態例3）実施形態例1及び2において、前記保護基脱離工程が、前記レジストを加温する工程を更に含む。

【0014】反応速度は温度の上昇に伴って増大するから、基板を適当な温度に加温してやることで、保護基脱離工程を短時間で完了させることができる。ただし、この温度が高すぎるとレジストのリフローが生ずるので、次工程であるレジストの熱処理工程よりは低い温度で行う。

【0015】

【実施例】本発明の好適な実施例について、図面を参照しつつ説明する。

（実施例1）図1（a）～（d）は夫々、本発明の第1の実施例を成すレジストパターンの形成方法を順次に示す工程順の断面図である。酸化膜が成膜された半導体基板1上に、KrF用化学増幅系レジスト3（TDUR-P009、東京応化工業株式会社製）を1.0μm厚に塗布した後に、図1（a）に示したマスク4を用いて、KrFエキシマ露光装置により露光を行う。

【0016】次に110°C、90秒間の露光後加温を行った後に、2.38%のテトラメチルアンモニウム水酸化物（TMAH）水溶液によって60秒間の現像を行い、レジストパターンを形成する（図1（b））。この時のパターン幅をW1とする。その後、加温中で保護基脱離反応を行わせるため、例えば90°Cの0.01Nスルホン酸水溶液5中に120秒間浸漬させる。次いで

ホットプレート6を用いて180°Cで120秒間加熱して、レジストパターンを膨潤させる。

【0017】その結果、図1（d）に示すように、レジストパターン幅がW2となり、膨潤前に比して0.1μm程度縮小したパターンが得られる。

【0018】（実施例2）次に、同様に図1を参照して、本発明の第2の実施例について説明する。半導体基板に、KrF用化学増幅系レジスト（KrF-K2G、日本合成ゴム株式会社製）を1.0μm厚に塗布した後に、図1（a）に示したマスク4を用いて、KrFエキシマ露光装置により露光を行う。

【0019】次に100°C、90秒間の露光後加温を行った後に、2.38%のTMAH水溶液により60秒間現像を行い、レジストパターンを形成する。その後、例えば25°C、1ppmの硝酸雰囲気中に、得られたレジストパターンを60秒間曝露させた後に、ホットプレートを用いて100°Cで120秒間加温してレジストパターンから保護基を脱離させる。次いで、200°Cで120秒間加熱してレジストパターンを膨潤させる。その結果、レジストパターンの幅が0.05μm程度縮小したパターンが得られる。

【0020】以上、第1、第2の実施例について説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能である。例えば第1の実施例では90°C、0.01Nスルホン酸水溶液中に120秒間浸漬させているが、スルホン酸水溶液の温度を25°Cとし、その後110°C、90秒間の加温を行っても同様の効果が得られる。

【0021】また、上記の実施例では、KrF用化学増幅系レジストを利用した例を挙げたが、化学増幅系レジストであれば、i線や、ArFエキシマレーザ、電子線、X線のレジストが適用可能である。

【0022】

【発明の効果】以上説明したように、本発明を適用すれば、レジストパターン形状の劣化を起こすことなく、容易に微細なコンタクトホールパターンやスペースパターンの形成ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1（a）～（d）は本発明の実施例に係るパターン形成工程の工程順断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 酸化膜
- 3 レジスト
- 4 マスク
- 5 酸性溶液
- 6 ホットプレート

【図 1】

